Über Hydrothermale Bildung von Calciumhydrosilikaten

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

am 23. Februar 1934

vorgelegt von

Georg Wilhelm Köhler

aus München.

1937

Berichterstatter:

Prof. Dr. Wilhelm Jander

ÜBER HYDROTHERMALE BILDUNG VON CALCIUMHYDROSILIKATEN.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

verfaßt und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

G e o r g W i l h e l m K ö h l e r

aus München.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent:

Professor Dr. Wilhelm J a n d e r.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0212

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde am chemischen Institut der Universität Würzburg unter Leitung von Herrn Professor Dr.W. J a n d e r von März 1932 bis Januar 1934 durchgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Professor Dr. Jander für seine wertvolle Anleitung zu danken.

Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr.O. D i m r o t h sei an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln, Herrn Privatdozent Dr.G. W a g n e r und Herrn Professor Dr.J. V a l e t o n am mineralogischen Institut für röntgenographische und kristall-optische Beratung ebenfalls herzlichst Dank gesagt.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s.

1. Einleitung:

Kurzer Überblick über die Bestandteile von Zement-Klinkern.

Überblick über Calcium-Hydro-Aluminate und Calcium-Hydro-Silikate.

Hydrothermalsynthese und Ziel vorliegender Arbeit.

2. Experimenteller Teil:

A) Ausgangsstoffe,

B) Arbeitsweise und Untersuchungsmethoden,

C) Versuchsergebnisse.

3. Versuchsbesprechung.

4. Schlußbetrachtung.

1. Einleitung.

Im Zementklinker ist eine Reihe von Verbindungen festgestellt.[1]
Die wichtigsten sind:
Tricalciumsilikat,
Dicalciumsilikat,
Brownmillerit und
die Aluminate 3 $CaO.Al_2O_3$; 5 $CaO.3Al_2O_3$.

Beim Anmachen des Zementes mit Wasser und weiter bei dem Erhärtungsvorgang erleiden diese Verbindungen starke Umwandlungen; teils durch Hydrolyse und teils durch Ausbildung hydratisierter Verbindungen.

Die Kenntnis der in Zementen hauptsächlich auftretenden Verbindungen ist heute übereinstimmend geklärt, dagegen ist über die beim Abbinden entstehenden hydrolitischen und hydratischen Produkte noch keine Klarheit geschaffen.

Dies liegt darin, daß bei diesen Erhärtungsvorgängen zunächst keine kristallisierten Stoffe entstehen, sondern sich gelartige Produkte nach Anschauung der meisten Zementforscher[2] auf kolloidchemischem Wege bilden.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung dieser Gele muß man zuerst einmal wissen, welche Verbindungen überhaupt zwischen den in Frage kommenden Komponenten CaO, Al_2O_3, SiO_2 und Wasser in kristallisierter Form auftreten können.

Es sind in dieser Richtung zahlreiche Versuche durchgeführt worden, die in bezug auf

Calciumaluminate, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, Erfolg hatten. So ist:

2 $CaO.Al_2O_3$ mit 8, 7, 6 Molekülen Wasser,
3 $CaO.Al_2O_3$ mit x, 21, 18, 12, 10, 5, 8, 7, 6 Molekülen Wasser,
4 $CaO.Al_2O_3$ mit 13, 12 u.7 Molekülen Wasser,

von verschiedenen Forschern dargestellt worden.[1)]

Wesentlich ungeklärter sind die Verbindungsmöglichkeiten von CaO, SiO_2 und Wasser. Es gelingt nicht, durch Fällungen aus wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur oder bei 100°, oder durch Behandlung von 3 $CaO.SiO_2$ und 2 $CaO.SiO_2$ mit Wasser bei den gleichen Temperaturen kristalline Produkte zu erhalten.

So haben Jordis und Kanter[2)] die Darstellung von Calciumoxyd-Kieselsäureverbindungen durch Fällung aus heißen Lösungen versucht und beschreiben ihre Niederschläge als vermutlich krypto-kristalline Verbindungen in der Zusammensetzung 1 $CaO.1\ SiO_2.1\ H_2O$, wogegen in der vorliegenden Arbeit[3)] durch Fällungen in der Siedehitze, trotz Variierung der gleich konzentrierten Flüssigkeitsmengen, nur ein Produkt der Zusammensetzung 0,4 $CaO.1\ SiO_2.1\ H_2O$ erhalten worden ist, das keineswegs als kristallin zu bezeichnen war.

Klasse und Kühl[4)] beschreiben Fällungen aus Calciumnitrat und Wasserglas und erhalten daraus Produkte mit dem Calciumoxyd-Kieselsäureverhältnis 1:2 und 1:1, wobei sie das Metasilikat als die stabile Form bezeichnen. Es ist denselben Autoren gelungen, durch mehrtägiges intensivstes Schütteln der mit $\frac{n}{10}$-CaO-Lösung versetzten Reaktionsprodukte, Molverhältnisse von 1,7 CaO zu 1 SiO_2 zu erreichen.

Die Bearbeitung dieser Produkte erfolgte jedoch nur analytisch.

Aus Fällungen von SiO_2-sol mit $Ca(OH)_2$-Lösung ermittelt Joliboi[1] gelartige Produkte, die beim Stehenlassen in der Fällungsflüssigkeit CaO adsorbieren und bei einem Verhältnis 1 CaO:1 SiO_2:x H_2O kein CaO mehr aufzunehmen vermögen; jedoch sei erwähnt, daß es gelingt[2] aus den gleichen Fällungslösungen ein Produkt 2 CaO:1 SiO_2:x H_2O zu erhalten.

Baylis[3] folgert aus dem von ihm untersuchten Adsorptionsgleichgewicht CaO - SiO_2-gel - H_2O die Entstehung eines Produkts der Zusammensetzung 1 CaO:1 SiO_2:x H_2O, das imstande ist, noch wenig CaO aufzunehmen.

In Übereinstimmung damit teilt v.d.Burgh[4] eine ebenfalls durch Adsorption von CaO an SiO_2-gel entstandene Verbindung der Zusammensetzung 1 CaO:1 SiO_2:x H_2O mit, die ihren CaO-Gehalt bei entsprechenden Bedingungen bis 1,4 Mol CaO steigern kann: eine Angabe, die hier[5] in einem Produkt 1,35 CaO:1 SiO_2:x H_2O gut reproduziert werden konnte.

Lerch und Bogue[6], Beckmann[7], Thorwaldson und Vigfusson[8] versuchten, durch hydrolytische Abspaltung aus Di- und Tricalciumsilikat definierte Calciumhydrosilikate zu erhalten; aber nur die beiden letzten Autoren geben als gleiches Endprodukt des hydrolytischen Vorganges aus beiden Silikaten eine in ihrer Mol-Zusammensetzung 3 CaO:2 SiO_2:x H_2O gegen die seither genannten Calciumhydrosilikate verschiedene Verbindung an.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse beruhen darauf, daß bei den Fällungen aus wässriger Lösung und bei der hydrolytischen Abspaltung von CaO aus Calciumsilikaten kolloid-

chemische Vorgänge hereinspielen. So treten hier Adsorptionsgleichgewichte zwischen dem im Gel chemisch oder physikalisch gebundenen CaO bezw. $Ca(OH)_2$ und den Ca^{++}-ionen der Lösung auf, die das ganze Gebiet stark beeinflussen. Dies ist früher häufig nicht genügend beachtet worden.

Man erkennt daraus, daß auf dieser Bearbeitungsgrundlage zunächst eindeutige Ergebnisse, wie sie die Übertragung der Eigenschaften von Calciumhydrosilikaten auf das Zementerhärtungsproblem verlangen muß, noch nicht erzielt werden konnten.

Dies veranlaßte andere Forscher, die Arbeitsweise der hydrothermalen Mineralbildung, die darauf beruht, die zu hydratisierenden Produkte **üb.** 100° mit Wasser in dichtschließenden Gefäßen zu behandeln, auf das Studium der Calciumhydrosilikate zu übertragen.

So hat Schläpfer[1] (1916), nach den grundlegenden Arbeiten von K ö n i g s b e r g e r[2], B a u r[3], N i g g l i u. M o r e y[4] über die hydrothermale Synthese, Calciumhydrosilikate aus Gemischen von frischgeglühtem CaO, amorpher Kieselsäure und Wasser, die beiden ersteren im Mol-Verhältnis 1:1, bei Zusatz von $CaCl_2$ und einer Temperatur von 470° herzustellen vermocht, die er auf Grund übereinstimmender optischer Daten und annähernder Gleichheit der Mol-Verhältnisse dem in der Natur vorkommenden Hillebrandit (2 CaO:1 SiO_2 :1 H_2O) gleich beschreibt.

Die Ergebnisse von Schläpfer, die von Nagai[5], dessen Arbeit erschien, als die hier zu beschreibenden Versuche zum Teil bereits durchgeführt waren, aus Gemischen von 3 CaO und 1 SiO_2 als Quarzmehl und Wasser bei mehrtägiger Erhitzung auf 150-212° ebenfalls gefunden wurden, legten es nahe, die auch im

Zement vorhandenen Di- und Tricalciumsilikate auf hydrothermalem Wege zu hydratisieren.

Zugleich sollte aber auch eine allgemeine Untersuchung über die Bildungsmöglichkeiten von Calciumhydrosilikaten aus den verschiedensten Ausgangsstoffen angeschlossen werden.

Zu erstreben war dabei in allererster Linie die möglichst genaue Definierung einzelner Verbindungen und ihre Charakterisierung. Es sind daher:

1. 3 $CaO.SiO_2$, 2 $CaO.SiO_2$, $CaO.SiO_2$,
2. Gemische aus CaO und SiO_2-gel,
3. Gemische aus CaO und SiO_2 als Quarzmehl,
4. Fällungsprodukte, wie sie in der Arbeit selbst beschrieben sind und die CaO, SiO_2 und H_2O enthielten,

der hydrothermalen Behandlung unterworfen und die daraus entstehenden Produkte untersucht worden.

2. Experimenteller Teil.

A.) Ausgangsstoffe:

Zu Eingang der Beschreibung meiner Versuche und der dabei eingeschlagenen Wege will ich die Stoffe und deren Darstellung betrachten, die als Fertigprodukte zur Hydratation oder als Komponenten eines Gemisches zur Synthese und Hydratation in die Reaktionsdruckgefäße eingegeben wurden. Dabei sollen 3 Hauptgruppen von Stoffen unterschieden werden:

Absatz 1. Durch Reaktion in festem Zustand dargestellte Stoffe:
$CaO.SiO_2$, 2 $CaO.SiO_2$, 3 $CaO.SiO_2$.

Absatz 2. Stoffe, die als Gemischkomponenten zur Synthese und Hydratation benutzt wurden:
SiO_2-gel, SiO_2 als Quarzmehl,
CaO geglüht.

Absatz 3. Produkte, die aus Fällung von $CaCl_2$ und $Na_2Si_2O_5$, von SiO_2-sol und $Ca(OH)_2$-Lösung, und durch Adsorption von $Ca(OH)_2$ an SiO_2-gel entstanden sind.

Absatz 1. Mono-, Di- und Tricalciumsilikat wurden nach Angaben von Ehrenberg[1] und Weyer[2] hergestellt. Es wurden die aus ihrer formelmäßigen Angabe sich ergebenden Mischungsverhältnisse 1:1, 2:1, 3:1, aus frischgeglühtem CaO und reiner gefällter Kieselsäure von Kahlbaum

innig vermischt und nach Einpressen in einen Platintiegel in einem Gasgebläseofen auf etwa 1400° erhitzt. Nach jeweiliger halbstündiger Erhitzungsdauer wurden die Stoffe aus dem Ofen herausgenommen, gepulvert und eine weitere halbe Stunde erhitzt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Prüfung auf freies CaO nach White[1] und die quantitative Bestimmung von freiem CaO nach Emley[2], in der abgeänderten Form von E.Hoffmann[3], erkennen ließen, daß sämtliches CaO gebunden war.

Von den 3 Stoffen wurden genügende Mengen dargestellt und unter CO_2-Ausschluß aufbewahrt. Eine Nachprüfung auf freien Kalk ergab 1½ Jahre nach der Darstellung der Substanzen vollkommene Kalkfreiheit.

Von den 3 Präparaten wurden nach der Debye-Pulvermethode Röntgendiagramme angefertigt, die in Tabelle 1a-c zusammengestellt sind. Dabei stimmten die Diagramme des $2\,CaO.SiO_2$ und $3\,CaO.SiO_2$ mit den Angaben der Literatur[4] sehr gut überein; während beim $2\,CaO.SiO_2$ sich ergab, daß es aus einem Gemisch der β- und γ-Modifikation bestand.

Tabelle 1. a).

$CaO.SiO_2$		$CaO.SiO_2$	
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,192	ss.	1,017	ms.
2,642	ss.	0,9686	ms.
2,432	ms.	0,9479	ms.
2,239	ms.	✓	s.sch.
1,924	ss.	✓	" "
1,818	ms.	0,885	s.sch.
1,677	ms.	0,848	ms.
1,611	ms.	0,809	ms.
1,527	ms.		
1,469	s.		
1,431	s. sch.		
1,396	" "		
1,358	sch.		
1,288	ms.		
1,248	s.		
1,224	sch.		
1,201	sch.		
1,176	ms.		
1,142	ms.		
1,106	ms.		
1,080	s. sch.		
1,059	s. sch.		
1,041	ms.		

Tabelle 1. b).

$2\ CaO.SiO_2$	
d/n	Intens.
3,002	sch.
2,734	ss.
2,563	s.sch.
2,410	sch.
2,258	sch.
2,172	ms.
2,017	sch.
1,898	sch.
1,799	sch.
1,619	sch.
1,487	s.sch.
1,375	s.sch.
1,298	s.sch.
1,258	s.sch.
1,697	sch.

da lichtschwach, weitere Linien nicht ausmeßbar.

Tabelle 1. c).

$3\ CaO.SiO_2$	
d/n	Intens.
2,944	ms.
2,690	s.
2,542	ms.
V	s.sch.
V	s.sch.
2,140	s.
1,888	sch.
1,733	s.
1,606	s.
1,521	ms.
1,466	s.
1,383	s.sch.
1,291	" "
1,187	" "
1,121	sch.
1,092	sch.
1,013	s.sch.
0,9898	" "
0,9657	" "

5 weitere Linien sind schlecht meßbar.

Absatz 2. CaO wurde durch Glühen von CaO-Kahlbaum zubereitet. Kristallquarzmehl von Dörentrup wurde zur Reinigung mit 15%iger Natriumkarbonatlösung aufgekocht, mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion ausgewaschen und getrocknet.[1] Als weitere Gemischkomponente verwendete ich noch SiO_2-gel, das nach Angaben von Vanino [2] aus Natriumsilikatlösung und Salzsäure bereitet und gut verschlossen aufbewahrt wurde.

Von den beiden letztgenannten Stoffen konnten einmalig genügende Mengen dargestellt werden; CaO dagegen wurde nach Bedarf frisch zubereitet.

Absatz 3. Die weitere Stoffgruppe, aus der ich noch auf hydrothermalem Wege kristallisierte Silikathydrate zu bekommen versuchte, wurde durch Fällung in wässriger Lösung gewonnen.

Zunächst ist eine Fällungsreihe mit $CaCl_2$-Lösung (im Liter 18,72 g CaO) und $Na_2Si_2O_5$-Lösung (25,18 g SiO_2 im Liter) angesetzt worden. Dabei wurde die heiße Wasserglaslösung in die heiße $CaCl_2$-Lösung eingegossen, stark gerührt, der Niederschlag filtriert und gewaschen. Der Niederschlag wurde nach Durchsaugen von CO_2-freier Luft über $CaCl_2$ und Natronkalk 24 Stunden getrocknet.

Alsdann zeigten die Fällungsprodukte, einerlei von welchem Mischungsverhältnis der beiden Lösungen ich ausging, praktisch stets die gleiche Zusammensetzung. Während das molare Verhältnis der Ausgangskomponenten, $CaO:SiO_2$, von 10:1 auf 1:3 variiert wurde, enthielt der Niederschlag auf 1 Mol SiO_2 immer 0,4 Mole CaO und 1 Mol H_2O.

Die Niederschläge zeigten keinerlei Kristallausbildung, waren also amorph und enthielten noch Spuren von Chlor.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde SiO_2-sol, das nach Angaben von Zsigmondy [1] bereitet war und 0,42% SiO_2 enthielt, durch $Ca(OH)_2$-lösung zur Koagulation gebracht, wobei es CaO in großer Menge adsorbierte. Der Gehalt der $Ca(OH)_2$-lösung, die durch Lösung von feingepulvertem CaO in kaltem, CO_2-freiem Wasser bis zur Sättigung und nachfolgender Filtration hergestellt war, betrug 1,452 g ($Ca(OH)_2$) pro Liter.

Gefällt wurde durch rasches Zulaufenlassen der kalten $Ca(OH)_2$-lösung zur kalten Sol-Lösung, wobei bei dauerndem Umrühren ein weißer, gallertiger Niederschlag [2] entstand, der nach dem Abfiltrieren 24 Stunden über P_2O_5 getrocknet wurde. Nach dieser Trocknung zeigte das Produkt, das sich von einer Ausgangsmolkonzentration CaO zu SiO_2 = 1:1 herleitete, ein Verhältnis $CaO.SiO_2$ = 0,8:1; und das von einer Ausgangsmolkonzentration $CaO:SiO_2$ = 2:1 sich herleitende Produkt, ein Verhältnis $CaO:SiO_2$ = 2:1; wobei erwähnt werden soll, daß die Produkte gelartiges Aussehen und durchschnittlich 90% Wasser nach obiger Trocknungsweise hatten. Mikroskopisch zeigten diese beiden Produkte nur gelartiges Aussehen.

Noch ein weiterer Weg, der zur Darstellung einer reproduzierbaren $CaO-SiO_2$-Verbindung führen könnte, wurde eingeschlagen. Ich ließ die früher beschriebene $Ca(OH)_2$-Lösung durch SiO_2-gel, dessen Darstellung auch bereits früher erwähnt ist, adsorbieren. Dazu ließ ich in kohlensäurefreier Atmosphäre gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung langsam durch 50 g

aufgelockertes SiO_2-gel, das sich auf einer Glasfilternutsche befand, (trocken 5,133 g SiO_2) hindurchlaufen und hielt dabei die Durchlaufzeit pro Liter annähernd konstant.

Der Adsorptionsverlauf wurde durch Titration der aus dem SiO_2-gel heraustretenden Flüssigkeit mittels n/10 HCl bestimmt. Der Versuch wurde unterbrochen, als kein $Ca(OH)_2$ mehr adsorbiert wurde. Dies war der Fall nach Durchlauf von 6 Litern $Ca(OH)_2$-Lösung, oder nachdem 1,2 Mol CaO über 0,08 Mol SiO_2 gelaufen waren. Das kurz getrocknete Produkt hatte das Mol-Verhältnis $CaO:SiO_2$ = 1,35:1.

Eine Weiterbehandlung des Produktes veränderte das Mol-Verhältnis 1,35: 1 nicht mehr. Dieses Ergebnis entspricht Feststellungen von Baylis [1], der bei ähnlicher Arbeitsweise gefunden hat, daß das Mol-Verhältnis $CaO:SiO_2$ etwas größer als 1:1 ist; das gleiche stellte auch v.d.Burgh [2] fest. Klasse [3] dagegen hat unter ähnlichen Bedingungen ein Produkt bereitet, welches das Molverhältnis $CaO:SiO_2$ angenähert zu 2:1 aufwies.

Die Substanzen wurden wie alle Stoffe unter CO_2- und Feuchtigkeitsausschluß aufgehoben.

B.) Arbeitsweise und Untersuchungsmethoden.

Die hydrothermale Behandlung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Stoffe ist in eigens dazu konstruierten Bomben ausgeführt worden. Das Material der Bomben war teils eine handelsübliche Stahlsorte Th 30 und teils Sichromallegierung.[1)]

Die Dichtung der Bombenverschlüsse wurde anfänglich durch Ausgießen der aufschraubbaren Verschlüsse mit Blei, das glatt gedreht wurde, erreicht. Als sich jedoch nach einigen Versuchen herausstellte, daß die Bleidichtung gegenüber der alkalischen Reaktionsflüssigkeit nicht standhaft genug war (die Präparate enthielten bis zu 12% Blei), wurden in den Verschluß eingeschliffene, 4 mm dicke Kupferplatten als Dichtung verwendet.

Die Reaktionstemperaturen waren 100°, 150°, 212° und 290°.
Temperaturen von 100-212° erreichte ich in einem wärmeisolierten, großen Ölbad durch elektrische Heizung des Öles mit einer Genauigkeit von ± 5°.

---

1) Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr.Hans M ü l l e r von den Vereinigten Stahlwerken in Düsseldorf für die kostenlose Anfertigung der Sichromalbomben herzlichst danken.

Bis 212° wurden die Ausgangsstoffe direkt mit Wasser in die Bomben gegeben, die selbst wieder in einem elektrisch zu betreibenden Rührer in das Ölbad gehängt und dort bewegt werden konnten.

Die Temperatur von 290° erhielt ich mit einiger Konstanz (± 5°) in einem durch Sand gut isolierten Blechkasten, der von unten durch Gas geheizt werden konnte. Nach oben war der Wärmeverlust durch Asbestverkleidung möglichst reduziert.
Bei 290° sind die Substanzen nicht direkt in die Bomben gegeben worden, sondern, um Anbacken an die Bombenwand zu verhindern und dadurch die Gefäße dauernd gebrauchsfähig zu erhalten, in angefeuchtetem Zustand in Platintiegel, die in die Bomben eingesetzt wurden. Um die Platintiegel stand alsdann das noch zugegebene Wasser. Die Bomben wurden auf den Boden des Blechkastens gestellt, worauf dieser oben mit Asbest verschlossen wurde. Die Temperatur war mittels eines eingesetzten Thermometers, das die Bomben berührte, leicht meßbar.

So wurden bei bestimmten Temperaturen die im Anfang meiner Darlegungen beschriebenen Stoffe kürzere oder längere Zeit mit Wasser in den beschriebenen Reaktionsgefäßen aufeinander wirken lassen.

Verarbeitung der hydrothermal entstandenen Substanzen.

Nach Beendigung der hydrothermalen Behandlung wurden die Bomben an der Luft abgekühlt, geöffnet, und die Präparate abfiltriert. Wie es sich später als richtig erwies, muß diese Operation möglichst schnell durchgeführt werden.

Zur Weiterbehandlung mußten sämtliche Produkte unbedingt von anhaftendem Wasser befreit werden. Die Trocknung mit den üblichen Mitteln (P_2O_5; $CaCl_2$; H_2SO_4 oder CaO) nahm zu viel Zeit in Anspruch; man ging daher dazu über, die unter CO_2-Ausschluß an der Wasserstrahlpumpe abgesaugten Präparate mit absolutem Methylalkohol zu zerreiben und die Suspension nach einigem Stehen CO_2-frei abzusaugen. Mehrmaliges Aufgießen von absolutem Methylalkohol und längeres Durchsaugen von CO_2-freier Luft ergaben noch schwach alkoholfeuchte Präparate, die im Exsiccator, der P_2O_5 und Natronkalk enthielt, nach 24 Stunden Gewichtskonstanz aufwiesen.

Untersuchungsmethoden.

Die Untersuchungen, die an den hydrothermal erhaltenen Produkten vorgenommen wurden, lassen sich folgendermaßen einteilen:
1. Optische Bestimmungen, worunter die Ermittlung des Brechungsindex, der Doppelbrechung und der Röntgendiagramme nach Debye zu verstehen sind.

2. Chemisch-analytische Bestimmungen, die auf die Erfassung des Verhältnisses $CaO:SiO_2:H_2O$ hinauslaufen, und die, wie ich ausdrücklichst erwähnen will, brauchbare Ergebnisse nur dann liefern können, wenn wir es mit einem mikroskopisch eindeutigen und als vollständig umgesetzt erkannten Produkt zu tun haben.

Ich will zunächst auf die Arbeitsweisen bei der Bestimmung der optischen Daten eingehen.

Es ist an trockenen mikroskopischen Präparaten zunächst festgestellt worden, ob überhaupt Kristallneubildung sich zeigte oder nicht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Präparate, die keine Veränderung zeigen, auf dem Objektträger nochmals zerrieben werden, um sicher zu gehen, daß die in ihrer Gesamtkristallform unveränderten Ausgangskristalle nicht doch noch sich in kleinere und in ihrem Habitus veränderte Kriställchen zerreiben lassen.

Gleichzeitig wurde die Art der Lichtbrechung festgelegt.

Die Bestimmung des Brechungsindex erfolgte durch Einbetten der Präparate in verschiedene Flüssigkeiten und Beobachtung des Ganges der Becke'schen Linie, wobei das zur Beobachtung notwendige Licht durch Kaliumbichromatlösung einigermaßen einfarbig und dem Natriumlicht ähnlich gemacht wurde.

Die dazu benutzten Flüssigkeiten, deren Brechungsindex für Natriumlicht bei 20° kontrolliert war, sind:

1. Methylenjodid	1,741
2. Misch. von Methylenjodid und α-Bromnaphtalin	1,681
3. α-Bromnaphtalin	1,658

4.	Misch. von α-Bromnaphtalin und Chinolin	1,635
5.	Chinolin	1,614
6.	Zimtöl	1,600
7.	Bromoform	1,589
8.	Brombenzol	1,567
9.	Nitrobenzol	1,553

Die Röntgenaufnahmen wurden nach der Debye-Scherrer-Methode mit Cu α-Strahlung (wobei zur Vernichtung der β-Strahlung ein Nickelfilter vor die Kameraöffnung gesetzt wurde), teils an einer Cu-Röhre mit eigener Auspump-Vorrichtung (12 Milliamp., 35 000 V) in durchschnittlich 16 Stunden und teils an einer abgeschmolzenen Cu-Röhre (20 Milliamp., 40 000 V) in maximal 4 Stunden, angefertigt.

Der innere Umfang der verwendeten Kameras ist 180 mm; die Präparatgläschen konnten, da sie in Goniometerköpfe eingesetzt wurden, gut justiert werden.

Die Berechnung der Film-Ausmessungen erfolgte nach Bragg:

$$\frac{d}{n} = \lambda \frac{1}{2 \sin \varphi}$$

Die Intensitäten sind subjektiv beurteilt. Es bedeutet:
ss = sehr stark; s = stark; ms = mittelstark;
m.sch. = mittelschwach; sch = schwach;
s.sch. = sehr schwach; $\vee$ = nicht meßbar;
- = nicht vorhanden.

3. Soweit quantitative Bestimmungen von CaO und SiO_2 in den Hydraten durchgeführt wurden, ist nach dem von Treadwell [1] angegebenen Verfahren gearbeitet worden.

Die Wasserbestimmungen wurden so durchgeführt, daß durch vorsichtiges Glühen über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz der Gesamtwasserverlust bestimmt wurde.

C.) Versuchsergebnisse.

In Vorstehendem ist geschildert, wie die dargestellten Ausgangsprodukte allgemein hydrothermal behandelt wurden, und weiterhin beschrieben, mit welchen Methoden und unter welchen Gesichtspunkten die angefallenen Hydrate zu bearbeiten waren.

In der Folge seien die bei den einzelnen Ausgangsstoffen bezw. den einzelnen Ausgangsgemischen angewendeten Veränderungen in der Wasserzugabe, bezügl. der Temperatur und der Hydratationsdauer und die nach der vorne beschriebenen, methodischen Aufarbeitung sich ergebenden Befunde der einzelnen Versuche mitgeteilt.

In der Reihenfolge der Wiedergabe halte ich mich an die früher gegebene Reihenfolge, weil man dann späterhin bei der Betrachtung der Gesamtergebnisse eine bessere Übersicht über den Verlauf und die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit erhält.

Es werden also zunächst die 3 Produkte beschrieben, die man aus den 3 Calciumsilikaten erhält. Dann folgen Synthesen aus CaO und SiO_2-gel bezw. Quarzmehl und zum Schluß die hydrothermale Behandlung der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Fällungsprodukte.

Absatz 1. Die hydrothermale Behandlung der 3 Calciumsilikate.

Da es zunächst darauf ankam, die besten Hydratationsbedingungen in großen Umrissen festzulegen, habe ich mit 2 $CaO.SiO_2$ und 3 $CaO.SiO_2$ eine Reihe von Vorversuchen angestellt, die den Einfluß der Erhitzungsdauer, der Temperatur und wechselnder Mengen Wasser auf den Verlauf der Hydratation einigermaßen klarlegen sollten.

Es sind in der nachfolgenden Tabelle 2 die Vorversuche mit 2 $CaO.SiO_2$ übersichtlich angeordnet. Spalte 1 und 2 enthalten Erhitzungstemperatur und -dauer; in Spalte 3 sind die in die Bomben eingegebenen Mengen in g ; in Spalte 4 die zugegebene Menge Wasser; in Spalte 5 der mit $\frac{n}{10}$ HCl gemessene CaO-Gehalt der Reaktionsflüssigkeiten in g CaO und in Spalte 6 und 7 zum Vergleich die g CaO von bei Zimmer- und Reaktionstemperatur gesättigten Calciumoxydlösungen [1]) angegeben. Die Angaben in Spalte 5, 6 und 7 beziehen sich auf die jeweiligen Mengen Reaktionswasser.

Tabelle 2.

Temp. (°C)	Dauer (Tage)	$2CaO.SiO_2$ (g)	H_2O (cm^3)	CaO (g)	ges. CaO-lös. 20°	ges. CaO-lös. Reaktionstemp.
1	2	3	4	5	6	7
150	3	1,0	20	0,02	0,025	0,0034
150	3	0,6	20	0,017	"	"
150	3	0,4	20	0,015	"	"
150	3	0,2	20	0,016	"	"
200	4	1,0	20	0,006	"	0,0017
200	4	0,7	20	0,006	"	"
200	4	0,7	10	0,003	0,0125	"
212	6	0,65	40	0,007	0,05	"
212	6	0,65	20	0,005	0,025	"
212	6	0,65	10	0,004	0,0125	"

Das Ergebnis dieser Voruntersuchung mit 2 $CaO.SiO_2$ läßt sich folgendermaßen wiedergeben:
Es entstanden bei 150° und dreitägiger Erhitzungsdauer keine Kristallneubildungen. Bei 200° und 4 Tagen Erhitzungsdauer waren nadelförmige, winzige Gebilde festzustellen und bei 212° konnte ein Produkt, das reichhaltig mit feinen Nadeln durchsetzt war, erhalten werden. Erhöhte Temperatur und längere Erhitzungsdauer lassen also b e s s e r u m g e s e t z t e P r o d u k t e erwarten.

An Hand der Vergleiche der in der Reaktionsflüssigkeit enthaltenen CaO-Mengen mit den Sättigungswerten in Spalte 6 und 7, läßt sich einmal folgern, daß geringster Wasserzusatz, der natürlich eine gewisse Menge nicht überschreiten darf, damit neben vollständiger Ausfüllung des Reaktionsraumes (57 cm^3) mit H_2O-Dampf noch flüssiges Wasser zugegen ist, die hydrolytische Zuersetzung der Silikate auf ein Mindestmaß herabdrückt, und zweitens ist ersichtlich, daß die Zeit vom Abbruch der Erhitzung bis zur Herausnahme und Bearbeitung der Präparate möglichst kurz gehalten werden muß, da die Löslichkeit des CaO in Wasser bei der Erhitzungstemperatur zu der Löslichkeit bei Zimmertemperatur ansteigt.

Diese letzte Tatsache läßt sich aus den in Tabelle 2 aufgeführten Versuchen bei 200 und 212°, wo diese Zeit sehr kurz gehalten wurde, leicht zahlenmäßig ersehen.

Es stand nun für die Vorversuche mit 3 $CaO.SiO_2$ in übertragenem Sinne bereits fest, daß erhöhte Temperatur, längere Erhitzungsdauer sowie rasches Aufarbeiten des

Bombeninhaltes günstigen Einfluß auf die Güte unserer Hydratationsprodukte auszuüben vermögen.

Die größere Basizität des 3 $CaO.SiO_2$ jedoch veranlaßte mich, bezüglich der hydrolytischen Spaltbarkeit durch wechselnde Mengen Wasser einige Versuche zu unternehmen, die lediglich den Einfluß dieser Wassermengen zu klären hatten und die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3.

Temp. (°C)	Erh.-Dauer (Tage)	3 $CaO.SiO_2$ (g)	H_2O (cm^3)
212	16	1,0	40
212	16	1,0	30
212	16	1,0	20
212	16	1,0	10

Bei diesen Versuchen hatten sich immer nadelförmige, kleine Kristalle gezeigt. Verstreut in diese Neubildungen waren kleine, teils runde, teils eckige Kristalle.

Es hat sich hiermit aus dieser Versuchsreihe ergeben, daß es bei den benutzten Temperaturen gleichgültig ist, ob viel oder wenig Wasser, wenn es nur die Mindestgrenze nicht unterschreitet, zugegen ist, und die Hauptversuche sind auch bei diesem Stoff mit der geringsten Menge Wasser (8 cm^3) ausgeführt worden.

Hauptversuche mit $CaO.SiO_2$, $2\ CaO.SiO_2$, $3\ CaO.SiO_2$.

Nachdem in der beschriebenen Art der Einfluß von Temperatur, Erhitzungsdauer, der Reaktionswassermengen und raschen Arbeitsweise nach Beendigung der Erhitzung festgelegt werden konnte, sind in den mit Cu-Platten gedichteten Bomben:

1. $CaO.SiO_2$ bei Temperaturen von 100°, 150°, 212° und 290° mit 14tägiger Erhitzungsdauer;
2. $2\ CaO.SiO_2$ bei 212° und 290° mit 4-, 8tägiger und 4wöchentlicher Erhitzungsdauer, wobei der in den Vorversuchen festgestellte Einfluß der Wassermenge wegen Auswechslung des Dichtungsmaterials noch einmal überprüft und bestätigt wurde;
3. $3\ CaO.SiO_2$ bei Temperaturen von 212° und 290° mit 4-, 8tägiger und 4wöchentlicher Erhitzungsdauer hydrothermal behandelt worden.

Es kann für die unterhalb 8tägiger Behandlungszeit hergestellten Produkte aus $2\ CaO.SiO_2$ und $3\ CaO.SiO_2$ allgemein vorweggenommen werden, daß selbst bei 290° sehr uneinheitliche, nicht umgesetzte Produkte entstanden, die aus diesem Grunde nicht in die Wiedergabe aufgenommen worden sind.

Zu 1. Die Hydratationsversuche mit $CaO.SiO_2$ sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Temp. (°C)	Erhitz.-Dauer (Tage)	$CaO.SiO_2$ (g)	H_2O (cm^3)
100	14	2	8
150	14	2	8
212	14	2	8
290	14	2	8

Die Produkte zeigten bei der optischen Untersuchung keinerlei Veränderung des Kristallbildes der Ausgangssubstanz. Die ausgeführten CaO- und SiO_2-Bestimmungen ergaben 100%. Ein Glühverlust konnte in keinem der Präparate festgestellt werden.

Es läßt sich also aussagen, daß in dem Temperaturintervall 100°-290° und in der angegebenen Zeit weder ein $CaO.SiO_2$-Hydrat, noch eine Zersetzung des Monocalciumsilikates festgestellt werden konnte.

Zu 2. Die Hauptversuche mit 2 $CaO.SiO_2$ sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5.

Nr.	Temp. (°C)	Erhitz.-Dauer	2 $CaO.SiO_2$ (g)	H_2O (cm^3)
1	212	14 Tage	2	30
2	212	4 Wochen	3	10
3	212	4 Wochen	3	8
4	290	8 Tage	3	8

Die zur Beobachtung vorgesehenen Produkte 2, 3 und 4 vorstehender Tabelle zeigten sich zuerst als nierenförmige Klumpen, die jedoch beim Zerreiben in kleine, nadelförmige Kriställchen zerfielen. Diese Nadeln erwiesen sich schwach doppelbrechend, bei einem Brechungsindex von 1,610-1,614.

Die Analytische Zusammensetzung ergab sich in übereinstimmender Weise bei den 3 Produkten:

	CaO	:	SiO_2	:	H_2O
bei 2)	2,2	:	1	:	1,01
bei 3)	2,2	:	1	:	1,04
bei 4)	2,2	:	1	:	0,95 .

Es ist eine konstante Erhöhung des CaO-Gehaltes im Verhältnis zu 2 CaO: 1 SiO_2 festzustellen, die darauf zurückzuführen ist, daß die, wenn auch geringen, Mengen alkalischer Reaktionsflüssigkeit im Verhältnis mehr SiO_2 herauslösen und dadurch die Erhöhung des CaO-Gehaltes bedingen.[1)]

Von den Produkten 3 und 4 sind folgend die Debye-Aufnahmen angegeben (Tab.6 a-b).

Die Hydratationsprodukte behielten beim Glühen den äußeren Habitus der Nadeln bei. Später, in der Zusammenfassung, gebe ich von diesen geglühten Produkten Debye-Aufnahmen wieder, die unter sich gleich, aber von den eigentlichen Hydrat-Aufnahmen verschieden sind.

Tabelle 6. a).

$2,2\ CaO.\ 1\ SiO_2.1\ H_2O$ Versuch 3.	
d/n	Intens.
4,677	s.
4,041	sch
3,330	sch
2,916	s.s.
2,617	s.sch.
2,364	sch
2,234	s
2,056	ms
1,938	ms
1,847	ms
1,802	ms
1,695	s.sch
1,625	ms
1,545	m.sch.
1,401	"
1,324	"
✓	s.sch
✓	"
1,174	ms
1,117	sch
1,086	sch
1,063	sch
1,033	sch

Tabelle 6. b).

2,2 CaO.1 SiO_2.1 H_2O

Versuch 4.

d/n	Intens.
geschwärzt	
3,350	ms
2,921	ms
2,530	s
V	s.sch
2,210	s
V	s.sch
1,892	ss
1,795	s
V	s.sch
1,656	s
1,605	sch
1,544	sch
1,412	sch
1,341	sch
1,264	s.sch
1,230	s.sch
1,171	s
1,109	sch
V	s.sch
V	s.sch
V	s.sch

Zu 3. Die hydrothermale Behandlung des 3 $CaO.SiO_2$ ist in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7.

Nr.	Temp. (°C)	Erhitz.-Dauer	$3CaO.SiO_2$ (g)	H_2O (cm^3)
1	212	14 Tage	0,5	40
2	212	" "	1,0	40
3	212	4 Wochen	3,0	15
4	212	"	3,0	10
5	290	"	3,0	10
6	290	8 Tage	3,0	10

Das mikroskopische Bild dieser Versuchsreihe bot sich in Form vieler Nadeln, die mit kleinen punktförmigen Kriställchen durchsetzt waren.

Die Nadeln zeigten den Brechungsindex 1,610-1,614 und schwache Doppelbrechung. Sie unterscheiden sich von den aus 2 $CaO.SiO_2$ erhaltenen Kristallneubildungen, mikroskopisch beurteilt, nicht.

In der zusammenfassenden Betrachtung der Röntgenaufnahmen wird dieser Befund bestätigt werden.

Tabelle 8 gibt die Übersicht über die Molzusammensetzung der Produkte aus Versuch 1-6.

Tabelle 8.

	CaO	:	SiO_2	:	H_2O
bei 1	3,2	:	1	:	1,94
bei 2					2,04
bei 3					1,94
bei 4					1,94
bei 5					1,94
bei 6					1,90

Man erkennt auch hier, daß der Kalkgehalt gegen das Ausgangsmolverhältnis etwas zugenommen hat.

Es kann also gesagt werden, daß die Versuchsreihe mit 3 $CaO.SiO_2$ zu einem Endpunkt gelangt war, der sich bei Temperaturen von 212° nach 14 Tagen, bei 290° bereits nach 8 Tagen erreichen ließ.

In Tabelle 9 a-d sind die d/n-Werte der Versuche 1, 4, 5 und 6 (Seite 29) vergleichend wiedergegeben.

Tabelle 9. a).

Versuch 1			
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,296	s	1,245	sch
2,916	ss	1,206	m.sch
2,628	ms	1,181	m.sch
2,464	ms	1,170	m.sch
2,253	ms	-	-
2,169	m.sch	1,115	sch
2,077	s	1,065	sch
-	-	1,040	sch
1,963	s.sch	1,016	m.sch
1,874	ss	0,983	m.sch
1,817	sch	0,960	sch
1,755	s	0,942	sch
1,695	ms	V	s.sch
1,634	m.sch	0,904	s.sch
1,565	ms	0,884	"
1,509	s.sch	0,866	"
1,432	ms	0,847	"
1,367	m.sch	0,813	"
1,333	m.sch.	0,803	"

Tabelle 9. b).

Versuch 4			
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,320	s	1,231	ms
2,910	ss	–	–
–	–	1,191	ms
2,446	sch	1,170	sch
2,244	sch	1,135	sch
2,142	s.sch	1,104	s.sch
2,063	s	V	s.sch
–	–	1,031	sch
1,996	sch	1,000	m.sch
1,856	s	0,971	m.sch
V	s.sch	–	–
1,750	s	0,938	s.sch
1,682	s	0,912	s.sch
1,623	sch	0,893	s.sch
1,567	s	0,876	"
1,492	sch	0,860	"
1,424	ms	0,840	"
1,348	ms	0,810	"
–	–	–	"

Tabelle 9. c).

Versuch 5			
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,345	s	1,246	ms
2,907	ss	1,203	ms
V	s.sch	–	–
2,472	ms	1,176	sch
V	s.sch	1,143	m.sch
V	s.sch	1,114	sch
2,073	s	1,060	sch
–	–	1,042	sch
1,979	sch	1,012	m.sch
1,872	s	0,973	ms
–	–	–	–
1,747	s	0,947	sch
1,682	s	0,919	sch
1,630	s.sch	V	s.sch
1,564	s	V	s.sch
1,499	m.sch	–	–
1,433	ms	–	–
1,363	sch	–	–
–	–	–	–

Tabelle 9. d).

Versuch 6			
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,308	ss	1,242	sch
2,884	ss	1,207	sch
2,613	s	-	-
2,467	ms	1,179	sch
V	s.sch	1,147	sch
2,172	s.sch	1,095	s.sch
2,074	s	1,063	sch
2,000	s.sch	1,041	sch
1,959	s.sch	1,015	m.sch
1,866	s	0,973	ms
1,797	s.sch	0,951	s,sch
1,755	s	0,937	s.sch
1,686	ms	V	s.sch
1,631	sch	V	s.sch
1,540	ms	-	-
1,494	s.sch	0,861	s.sch
1,443	sch	0,845	s.sch
V	s.sch	0,810	s.sch
V	s.sch	V	s.sch

Die Aufnahme des Versuchs 1 ist im Vergleich zu den anderen weit vollständiger. Dies rührt daher, daß zu dieser Aufnahme eine neue, abgeschmolzene Cu-Röhre mit weit größerer Strahlungsintensität verwendet wurde.

Diese Aufnahme weist nur 2 fehlende Linien auf im Vergleich zu Versuch 4, 5 und 6. Diese Linien sind später in den zeichnerischen Vergleichen aus einer der anderen Aufnahmen mit eingesetzt, und die so gering ergänzte Aufnahme (Versuch 1) wird als Grundlage dazu dienen, eine scharfe, röntgenographische Auslese der beiden in 3 $CaO.SiO_2$-Hydratprodukten neu auftretenden Kristallformen treffen zu können.

Damit sind die Versuche und die Ergebrisse mit den Stoffen von Absatz 1 durchgesprochen worden.

Es läßt sich zusammenfassend noch einmal aussagen, daß ich Kristallneubildung in nadeliger Form aus 2 $CaO.SiO_2$ und in nadeliger und eckiger Form ($Ca(OH)_2$) aus 3 $CaO.SiO_2$ erhielt. Weiterhin konnte gefunden werden, daß sich $CaO.SiO_2$ in der hier angegebenen Arbeitsweise weder zersetzt noch hydratisiert.

Absatz 2. Die hydrothermale Synthese aus CaO und SiO_2.

Im folgenden reihen sich jetzt die Versuche an, die nicht von fertigen Calciumsilikaten ausgingen, die vielmehr den Zweck verfolgten, während der Reaktionsdauer eine gleichzeitige Synthese von Silikaten und deren Hydratation herbeizuführen. Die Ausgangsstoffe hierzu, CaO, SiO_2-gel und Kristallquarzmehl, sind vorne beschrieben.

Diese Versuche hatten folgenden Zweck:

1. Es sollte bei dem Molverhältnis 2:1 und 3:1 nachgeprüft werden, ob man auf diesem Wege zu denselben Produkten kommt, wie bei der Hydratation der entsprechenden Calciumsilikate.
2. Es sollten die Versuche von Nagai [1] nachgeprüft werden.
3. $CaO.SiO_2$ konnte als solches nicht hydratisiert werden. Es soll jetzt versucht werden, ob sich synthetisch ein $CaO.SiO_2$-Hydrat darstellen läßt.

Die Durchführung geschah in 3 Hauptgruppen, die sich aus den in den Ausgangsgemischen vorhandenen Verhältnissen $CaO:SiO_2$ a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 herleiten. Eine jede dieser 3 Hauptgruppen umfasst 2 Versuchsreihen, die eine mit SiO_2-gel, die andere mit Kristallquarzmehl in dem jeweiligen Molverhältnis zu CaO.

Der Wasserzusatz und die Reaktionsdauer erfolgten nach den bei 2 $CaO.SiO_2$ und 3 $CaO.SiO_2$ gesammelten Erfahrungen. Die Reaktionstemperaturen wurden in der jeweils angegebenen Weise variiert.

Bezüglich der zugesetzten Wassermengen ist auszusagen, daß die innigen Gemische breiig in die Reaktionsgefäße gegeben wurden. Die Substanzen enthielten also dann soviel Wasser, daß die früher definierte Mindestgrenze nicht unterschritten wurde.

Hauptgruppe 1. $CaO.SiO_2$ = 1:1.

Reihe 1 (SiO_2-gel). Es wurden 2 g frischgeglühtes CaO und 21,4 g SiO_2-gel, dessen analytisch ermittelter Wassergehalt 90% betrug, innigst verrieben. Dabei trat eine spontane Hydratation durch das Wasser des Gels ein. Das Gemisch wurde auf 3 Bomben gleichmäßig verteilt und in jedes Gefäß, um eine breiige Konsistenz zu bekommen, zusätzlich noch 2,5 cm^3 Wasser zugegeben. Erhitzt wurde

Bombe 1: 14 Tage auf 150°,
Bombe 2: 14 Tage auf 212°,
Bombe 3: 14 Tage auf 290°.

Mikroskopisch zeigten die 3 Versuche nach der Beendung folgendes Bild:

Bei 150° fanden sich neben unreagiertem Gel wenige eckige Kristalle, die wahrscheinlich $Ca(OH)_2$-Kristalle sind. Eine Reaktion war kaum eingetreten.

Das bei 212° hergestellte Produkt zeigte dagegen ein fast vollkommenes Verschwinden des Ausgangsmaterials, statt dessen winzige kleine Nädelchen zu beobachten waren. Die Erhöhung der Temperatur von 150° auf 212° bewirkte also bereits eine vollständige Umsetzung des Ausgangsproduktes in neue Nadeln.

Eine weitere Steigerung der Temperatur bei Bombe 3 auf 290° ermöglichte eine weit größere Ausbildung der bei 212° aufgetretenen Nadeln, deren Länge rund 0,01 mm betrug.

Von den 3 Versuchen wurde nur der letztere wegen seiner guten Kristallausbildung weiter bearbeitet, und der Brechungsindex 1,60 und eine mittelstarke Doppelbrechung der Nadeln festgestellt.

Der Wasserverlust des Präparates beginnt zwischen 300° und 315° und steigt bis 540° nur langsam (1,45%), um dann zwischen 540° bis 670° (3,42%) rasch seinem Höchstwert zuzustreben, der mit 4,87% bis zur Glühtemperatur konstant gefunden ist.

Umgerechnet auf das Molverhältnis CaO :SiO_2 = 1:1, wie es im Ausgangsgemisch vorliegt und das nur in engem Ausmaß durch die geringen Mengen Wasser verändert werden kann, ergibt sich für das Hydratprodukt das Verhältnis $CaO:SiO_2:H_2O$ = 1:1:0,33.

Von Versuch 3 ist eine Debye-Aufnahme angefertigt worden. Ich will die Wiedergabe der d/n-Werte aber erst am Ende der Hauptgruppe 1 vergleichend bringen.

Reihe 2 (Quarzmehl). 25,4 g frischgeglühtes CaO und 27,2 g Kristallquarzmehl wurden innigst vermischt. Von dem Gemisch sind in 3 verschiedenen Bomben je 3 g mit 8 cm^3 Wasser eingegeben worden.

Bombe 1 wurde 10 Tage auf 150°,
Bombe 2 " 10 Tage auf 212°,
Bombe 3 " 10 Tage auf 290° erhitzt.

Die Reaktionszeit von 10 Tagen wurde unter Anlehnung an Versuche von Nagai [1] gewählt.

Nach Beendigung des Erhitzens zeigte die mikroskopische Betrachtung, daß das bei 150° behandelte Produkt keine Kristallneubildung aufzuweisen hatte, ein Ergebnis, das mit Angaben von Nagai [1], der bei der gleichen Ar-

beitsweise einen teilweisen Umsatz beobachtet hat, nicht übereinstimmt.

Jedoch zeigten sich in dem bei 212° behandelten Gemisch nadelförmige Kristallneubildungen, die in dem bei 290° behandelten Gemisch in winziger Form ausschließlich auftreten.

An diesem bei 290° dargestellten Produkt wurden Bestimmungen ausgeführt. So wurde der Brechungsindex mit ca 1,60 bestimmt. Über die Doppelbrechung etwas auszusagen, gestattet die Winzigkeit der Nädelchen nicht.

Die Wasserabgabe ging bis 320° mit 0%, bis 530° mit 0,93% und von 530° bis 670° mit 3,36% vor sich. Der Gesamtwert von 4,29% blieb auch bei Glühtemperatur konstant.

Das errechnete Molverhältnis ist:

$$CaO:SiO_2:H_2O = 1:1:0,29 .$$

Die von diesem Produkt 3, S.38, und von dem Produkt 3, S.37, angefertigten Röntgenaufnahmen sind in Tabelle 10a-b vergleichend aufgeführt.

Tabelle 10. a).

Versuch 3, S.37 (1:1:0,33)	
d/n	Intens.
3,663	s
3,105	ss
2,835	s
2,674	m.sch
2,514	m.sch
2,277	s.sch
2,130	s.sch
2,040	ss
1,949	ss
1,840	ss
1,758	s.sch
1,704	s
1,652	sch
1,598	sch
1,520	ms
1,433	s.sch
1,395	s.sch
1,376	s.sch
1,324	s.sch
1,258	"
1,230	"
1,156	"
1,081	"
1,044	"
0,932	"

Tabelle 10. b).

Versuch 3, S.38 (1:1:0,29)	
d/n	Intens.
3,635	s
3,105	ss
2,831	s
2,686	m.sch
2,495	sch
2,280	s.sch
-	-
2,050	ss
1,940	s
1,845	s
-	-
1,720	ms
1,640	s.sch
1,578	s.sch
1,521	ms
1,440	sch

Hier waren anschließend noch weitere 6 Linien feststellbar.

Rückblickend kann gesagt werden, daß aus den Versuchen der Hauptgruppe 1 (1:1) bei beiden Mischungsmöglichkeiten (Gel oder Quarzmehl) und 290° annähernd gleiche Produkte entstehen.

Hauptgruppe 2. Molmischungsverhältnis $CaO:SiO_2 = 2:1$.

Reihe 1 (SiO_2-gel). Die Gelversuchsreihe wurde mit einem Gemisch aus 4 g frischgeglühtem CaO und 21,4 g SiO_2-gel ausgeführt. 3 Bomben wurden mit je einem Drittel der Mischung und zusätzlichen 2,5 cm^3 Wasser gefüllt.

Bombe 1 wurde 14 Tage auf 150°,
Bombe 2 " 14 Tage auf 212°,
Bombe 3 " 14 Tage auf 290° erhitzt.

Die wieder entnommenen Reaktionsprodukte zeigten bis auf das bei 290° erhitzte Produkt keine häufige Kristallneubildung, und auch bei dem höchst erhitzten Präparat war kein vollkommener Umsatz zu ersehen.

Ich mußte mich aus diesem Grunde hauptsächlich auf die Festlegung optischer Daten der aufgetretenen Nadeln beschränken und habe an Versuch 3 (diese Seite) den Brechungsindex der Nadeln mit 1,614 und schwache Doppelbrechung bestimmt. Von demselben Produkt wurde außerdem eine Debye-Aufnahme gefertigt, deren d/n-Werte in Tabelle 11 zusammengestellt sind.

Tabelle 11.

Versuch 3, S.42	
d/n	Intens.
3,555	ms
2,635	ss
2,577	sch
2,245	ss
2,077	sch
1,941	"
1,819	"
1,679	"
1,514	"
1,408	"
V	s.sch
V	s.sch
1,176	"
1,133	"

Reihe 2 (Quarzmehl). Die Quarzmehl-Versuchsreihe ist mit einem Gemisch von 24,83 g CaO und 13,4 g Quarzmehl angesetzt worden. 3 Bomben wurden mit je 3 g des Gemisches in breiiger Konsistenz beschickt und

Bombe 1 10 Tage auf 150°,
Bombe 2 10 Tage auf 212°,
Bombe 3 10 Tage auf 290° erhitzt.

Die Bombeninhalte zeigten bei mikroskopischer Betrachtung, dargestellt bei 150°, keine Kristallneubildung; dargestellt bei

212°, winzige Nädelchen neben Ausgangsprodukt; dargestellt bei 290°, deutlich doppelbrechende Nadeln, deren Brechungsindex mit 1,60 bestimmt ist.

Analytische Bestimmungen können bei diesen nicht vollständig umgesetzten Präparaten keinen Erfolg versprechen; selbst der Glühverlust bietet keinen Anhaltspunkt zur Beurteilung des Umsetzungsgrades, da ja immerhin freies $Ca(OH)_2$ den Wert fälschen würde.

Eine röntgenographische Aufnahme von Versuch 3 gibt folgende Werte:

Tabelle 12.

Versuch 3, S.43

d/n	Intens.	d/n	Intens.
schwarz	s.sch.	1,815	sch.
3,084	sch	1,751	sch
2,813	s	1,685	s
2,705	sch	3 v	s.sch
2,552	ms	1,4205	s
2,272	ms	2 v	s.sch
2,185	sch	1,110	ms
2,032	sch	v	s.sch
1,909	s		

Zusammenfassend sei über die synthetischen Versuche mit dem Molverhältnis 2:1 ausgesagt, daß bei Gel und bei Quarzmehl Kristallneubildungen festgestellt werden konnten. Es wird Aufgabe der späteren Diskussion sein, die schon auf Grund der Röntgenaufnahmen verschiedenen Nadelformen durch Vergleich mit anderen Hydraten zu identifizieren und gleich-

zeitig die Angaben von Nagai [1] über Produkte aus dem gleichen Mischungsverhältnis zu diskutieren.

Hauptgruppe 3. Molmischungsverhältnis $CaO:SiO_2 = 3:1$.

Reihe 1 (SiO_2-gel). 6 g CaO und 21,4 g SiO_2-gel wurden innigst gemischt und, wie bei den früheren Versuchen, in breiiger Form gleichmäßig auf 3 Bomben verteilt.

Bombe 1 wurde 14 Tage auf 150°,
Bombe 2 " 14 Tage auf 212°,
Bombe 3 " 14 Tage auf 290° erhitzt.

150° Reaktionstemperatur verursachte keine sichtbare Veränderung des feuchten Gemisches.

Bei 212° zeigten sich neben Gel und $Ca(OH)_2$-Kristallen 3 neu auftretende Kristallformen.

1. Rechteckige, stark doppelbrechende Balken mit dem ungefähren Brechungsindex 1,60.
2. Trüb aussehende Platten, deren doppelbrechende Eigenschaften einwandfrei wegen des durch sie gehenden matten Scheines nicht ermittelt werden können, mit dem Brechungsindex zwischen 1,57 und 1,58.
3. Schwach doppelbrechende Nadeln mit dem Brechungsindex 1,614 in geringer Anzahl.

Bei 290° entsteht ein Produkt, das faserige, schwachdoppelbrechende Nadeln mit dem Brechungsindex 1,614 enthält. Von den bei dem 212°-Produkt massenhaft aufgetretenen Balken sind noch einige feststellbar gewesen, sodaß es den Anschein erweckt, daß die balkenförmige Ausbildung bei 212° und die faserige Ausbildung bei 290° Umbildungen ineinander eigehen

können und daß diese Umbildungen von der Temperatur abhängen.

Die Unterschiedlichkeit der Präparate von 212° und von 290° vergrößert sich noch durch den Vergleich der Debye-Aufnahmen, die ich aber der Einfachheit halber nach der Beschreibung der Quarzmehlreihe mit der dort noch ausgeführten Aufnahme bringen will.

Reihe 2 (Quarzmehl). In dieser Versuchsreihe (3:1) sind 28 g CaO und 10 g Quarzmehl vermischt worden und von dem Gemisch je 3 g mit der Mindestmenge Wasser von 8 cm^3 in 2 Bomben gegeben.

Bombe 1 wurde 14 Tage auf 150°,
Bombe 2 " 14 Tage auf 212° erhitzt.

Das bei 212° behandelte Produkt zeigte im Gegensatz zu dem fast garnicht veränderten 150°-Produkt Neubildung tafel- und balkenförmiger Kristalle. Die Umsetzung jedoch erscheint nicht vollständig. Den Brechungsindex der doppelbrechenden Balken konnte ich mit 1,60 ermitteln und den der ebenfalls auftretenden getrübten Platten mit 1,57-1,58 eingrenzen. Nadeln konnten in diesem Produkt nicht gefunden werden.

Tabelle 13 gibt die Zusammenstellung der Diagramme von Versuch 2, S.45 und Versuch 2, S.46, (Tb.13 a-b).

Tabelle 13. a).

Versuch 2, S.45
3 CaO + SiO_2-gel
212°

d/n	Intens.
4,826	s
4,164	s.sch
3,514	s.sch
3,261	ss
3,162	s.sch
2,848	s.sch
2,632	ss
2,382	s
2,288	msch
2,065	m.sch
1,915	ss
–	–
1,774	s
1,717	m.sch
1,645	ms
–	–
1,533	ms
1,474	m.sch
1,437	m.sch
V	s.sch
1,347	sch
1,306	s.sch
1,270	s.sch
1,157	"
1,134	"
1,081	"
1,045	"
1,034	"
1,010	"
0,981	"
0,956	"

Tabelle 13. b).

Versuch 2, S.46
3 CaO + Quarzmehl
212°

d/n	Intens.
Film schwarz	
3,243	s
–	–
2,810	sch
2,613	ss
2,382	sch
2,265	sch
2,061	sch
1,903	s
1,829	s.sch
1,779	ss
1,716	s.sch
–	–
1,572	s.sch
1,522	sch
1,474	sch
1,444	sch
1,390	s.sch
1,351	sch
1,304	m.sch
–	–
–	–
1,140	m.sch
1,091	sch
1,055	m.sch
1,030	s.sch
1,011	"
0,978	"
0,956	"

Ein Vergleich für das Gelprodukt bei 290° (3:1) (Versuch 3, S.45) läßt sich röntgenographisch nicht finden. Ich führe deshalb das von diesem Produkt angefertigte Diagramm in Tabelle 14 gesondert an.

Tabelle 14.

Versuch 3, S.45
3 CaO + SiO_2-gel
290°

d/n	Intens.
3,284	m.sch
3,012	ms
2,779	ss
3,514	ss
2,234	ss
2,095	sch
1,984	"
1,888	"
1,682	"
1,605	s.sch
1,492	sch
1,403	ms
V	s.sch
V	s.sch
1,263	sch
1,129	sch
V	s.sch
0,915	s.sch

In der 3.Hauptgruppe mit dem Ausgangsmolverhältnis $CaO:SiO_2$ = 3:1, konnten also aus Gel wie aus Quarzmehl bei 212° 2 neue Kristallarten, Balken und Platten, gewonnen

werden. Die optischen Daten dieser 212°-Produkte stimmen überein.

Das bei 290° dargestellte Gel-Produkt (3:1) zeigte wenige, faserige Nadeln.

Absatz 3. Die hydrothermale Behandlung von Fällungs- und Adsorptions-Produkten.

In diesem Abschnitt will ich die hydrothermale Behandlung der auf S.6, Absatz 3, zusammengestellten Produkte

1. ein Gemisch der Fällungen aus $CaCl_2$ und Wasserglas mit dem Molverhältnis 0,4 CaO : 1 SiO_2:1 H_2O;
2. 2 Fällungsprodukte aus SiO_2-sol und $Ca(OH)_2$-lösung mit der Zusammensetzung
   a) $CaO:SiO_2 = 0,8:1$
   b) " " " $= 2 :1$;
3. ein Adsorptionsprodukt von $Ca(OH)_2$ an SiO_2-gel der Zusammensetzung $CaO:SiO_2$ = 1,3:1

behandeln und die Ergebnisse der Versuche in Kürze wiedergeben.

1. Hydrothermalbehandlung des Fällungsproduktes aus $CaCl_2$ und Wasserglas.

Von den Fällungen wurde 1 g mit 20 cm^3 CO_2-freiem Wasser 12 Tage auf 212° erhitzt.

Das getrocknete und beobachtungsfertige Produkt zeigte unter dem Mikroskop ein dem Bild des Ausgangsproduktes vollkommen gleiches Aussehen; amorphe Klumpen und kein einziger, definierbarer Kristall, sodaß weder eine kristalloptische noch röntgenographische Methode Aussicht auf Erfolg hat.

Die Fällung ist nach dem Ergebnis unverändert und ein eigens angesetzter Kontrollversuch bestätigte den Befund.

2. Hydrothermalbehandlung der Fällungsprodukte aus SiO_2-sol und $Ca(OH)_2$-Lösung.

Von den Fällungsprodukten 0,8 CaO: 1 SiO_2 und 2 CaO: 1 SiO_2 wurden je 3 g und 8 cm^3 Wasser 14 Tage auf 212° erhitzt.

Die Fällungen zeigten vor dem Erhitzen Gelklumpen ohne jede äußere Form. Nach der 14tägigen Behandlung hatte sich dies Bild in keinem der Fälle verändert.

Es gelingt also auch auf diesem Wege unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht, kristallisierte und damit kristalloptisch und röntgenographisch erfaßbare Verbindungen zu erhalten.

3. Hydrothermalbehandlung des Adsorptionsproduktes SiO_2-gel + $Ca(OH)_2$.

Das Produkt mit dem Verhältnis CaO:SiO_2 = 1,35:1 verwandelte sein amorphes Aussehen weder bei 150° noch bei 212° in erkennbarer Weise.

Erst bei 290° und 12tägiger Erhitzungsdauer ist eine teilweise Umwandlung in kristallinen, nadelförmigen Zustand eingetreten.

Über diese Nadeln kann bis jetzt nur ausgesagt werden, daß sie schwach doppelbrechend sind und einen Brechungsindex um 1,610 haben. Die außerordentliche Kleinheit und die Uneinheitlichkeit des Produktes ließen eine weitere Deutung noch nicht zu.

Die zuletzt beschriebenen Wege, die zur Bildung von faßbaren Hydratformen führen sollten, haben bis auf den der Hydratation des Adsorptionsproduktes aus SiO_2-gel und $Ca(OH)_2$ nicht zum Ziel geführt.

Die Nichtbildung von kristallisierten Verbindungen aus diesen Ausgangsmaterialien ist sehr merkwürdig. Es hätte an und für sich erwartet werden müssen, daß gerade hier, dank der wesentlich besseren Durchmischung von $Ca(OH)_2$ und SiO_2 als bei CaO + SiO_2-gel oder gar Quarzmehl, eine weit bessere Reaktionsmöglichkeit und daher Bildung von Calciumhydrosilikaten gegeben wäre.

Gründe für dieses Verhalten können zunächst nicht angegeben werden, und es bedarf weiterer Forschung, hierüber etwas aussagen zu können.

3. Versuchsbesprechung.

Es muß die Aufgabe der jetzt sich anschließenden Gesamtbesprechung sein, die in der Versuchsbeschreibung gefundenen Kristallneubildungen sowie ihre Daten zusammenfassend unter sich und, soweit es möglich, mit bekannten, natürlich vorkommenden Calciumhydrosilikaten zu vergleichen.

Ich will zunächst eine tabellarische Übersicht (Tabelle 15) der erfolgreichen hydrothermalen Versuche bringen; in ihr können die Versuche bereits nach den zu ersehenden Vergleichsmöglichkeiten in 3 Gruppen unterteilt werden.

Tab. 15.

Neu aufgetr. Kristallformen	n	Dopp.-Br.	dargest. aus	Temp. (°C)	Mol H_2O
winz. Nad.	1,614	sch	$2CaO.SiO_2$	212	1,04
" "	1,614	sch	$2CaO.SiO_2$	290	0,95
Nad.+rd.K.	1,614	sch	$3CaO.SiO_2$	212	1,94
" + " "	1,614	"	"	212	1,94
" + " "	1,614	"	"	290	1,94
" + " "	1,614	"	"	290	1,90
Nad.+rd.K.	1,614	sch	2CaO+1 Gel	290	x
Nad.+wenig Balken	1,614 1,600	sch s	3CaO+1 Gel	290	x
groß. Nad.	1,600	ms	1CaO+ 1 Gel	290	0,33
kl. Nadeln	1,600	v	1CaO+1 Quarzmehl	290	0,29
Nad.+rd.K.	1,600	v	2CaO+1 Quarzmehl	290	x
Balken	1,600	s			
Platten	1,57	v			
einig. Nad.	1,614	sch	3CaO+1 Gel	212	x
Balken	1,600	s			
Platten	1,57	v	3CaO+1 Quarzmehl	212	x

1. Neubildungen mit dem Brechungsindex 1,614.

a) Aus 2 $CaO.SiO_2$ und 3 $CaO.SiO_2$.

Winchell[1] und Vigfusson[2] beschreiben natürlich vorkommende Calciumhydrosilikate. Sie geben vom Hillebrandit an, daß er faserige Nadelstruktur, den Brechungsindex = 1,610, schwache Doppelbrechung und ein Molverhältnis 2 CaO:1 SiO_2:1 H_2O hat.

Vigfusson[2] gibt gleichzeitig das Debye-Diagramm des Hillebrandit in korrigierten d/n-Werten (Kamera mit NaCl geeicht) an.

Dank der Präzision der verwendeten Kamera liegen die Unterschiede, wie sie beim Vergleich unserer Hydrataufnahmen mit der Aufnahme des Hillebrandit oder beim Vergleich von $Ca(OH)_2$-[3] und CaO [3]-Aufnahmen mit entsprechenden NaCl-geeichten Aufnahmen der Literatur [3] festzustellen sind, innerhalb der Arbeitsfehler, sodaß also die d/n-Werte jeweils mit Angaben der Literatur verglichen werden sollen.

Zur Entnahme der d/n-Werte verweise ich auf die Originalarbeit [2]; zum Zwecke des Vergleichs genügt eine zeichnerische Wiedergabe in einem Maßstab, in dem die zu vergleichenden Aufnahmen ebenfalls gezeichnet sind.

Vergleicht man nun einmal die Angaben von Vigfusson mit den Befunden der aus 2 $CaO.SiO_2$ dargestellten Produkte (S.25, Vers.3 u.4).

Tabelle 16.

aus	Brech.-Index	Dopp. Br.	Molverh.	Aussehen
Hillebrandit	1,610	sch	2:1:1	faser. Nad.
S.25, Vers.3	1,614	sch	2,2:1:1,04	Nadeln
S.25, Vers.4	1,614	sch	2,2:1:0,95	Nadeln

Der zeichnerische Vergleich der Hillebrandit-Aufnahme mit der Aufnahme von Versuch 3, Tabelle 5, ist auf der Tafel I durchgeführt.

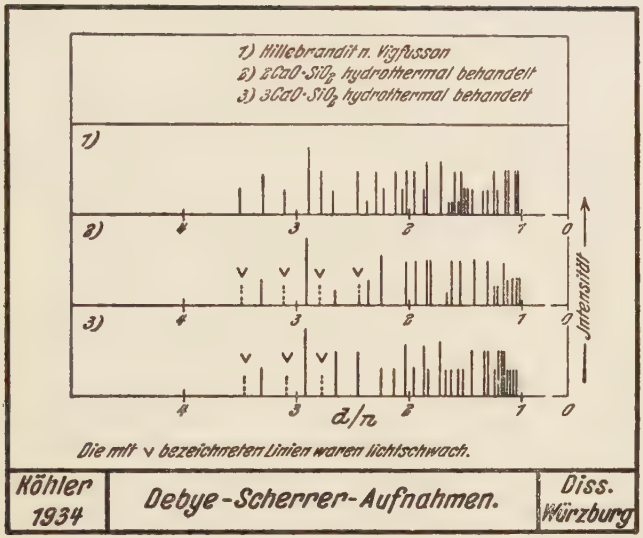
Die Identifizierung der aus 2 $CaO.SiO_2$ erhaltenen Nadeln als Hillebrandit ist in der Übereinstimmung sämtlicher Daten enthalten.

In Erweiterung dieses Beweises will ich versuchen, klarzulegen, daß aus 2 $CaO.SiO_2$ nur Hillebrandit als Kristallneubildung entstanden ist.

Durch Glühen der Hydratformen entweicht das Wasser; der äußere Nadelhabitus bleibt dagegen bestehen. Es muß sich nun, wenn keine unbekannten Vorgänge eintreten, in der gebliebenen Nadelform der Ausgangsstoff 2 $CaO.SiO_2$ darbieten.

Ich habe hierzu von den geglühten Hydratformen (S.25, Vers.3/4) je eine Debye-Aufnahme angefertigt. Die zahlenmäßige Wiedergabe der Aufnahme ist in Tabelle 17 niedergelegt.

Tafel I



Tafel II

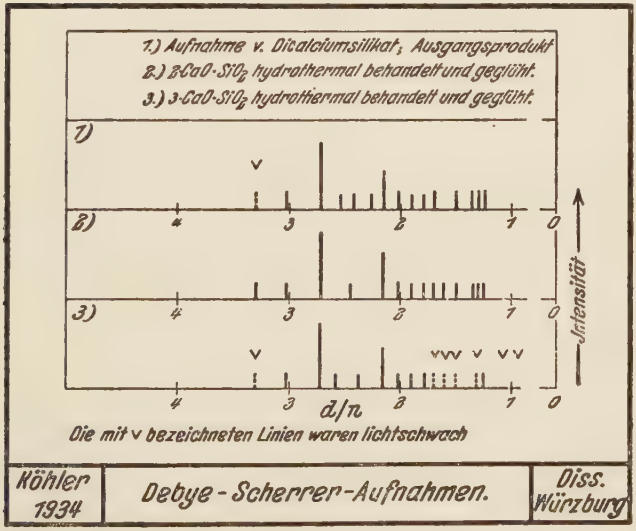


Tabelle 17.

S.25, Vers.3, gegl.		S.25, Vers.4, gegl.	
d/n	Intens.	d/n	Intens.
3,326	s.sch	V	s.sch
3,003	s.sch	V	s.sch
2,717	ss	2,690	ss
2,425	sch	2,349	sch
2,169	s	2,169	s
2,011	sch	1,970	sch
1,892	sch	1,860	ms
1,790	m.sch	1,771	ms
1,689	sch	1,682	sch
1,613	sch	1,604	sch
1,506	s.sch		
1,360	"	Weitere Linien sind	
1,294	"	wegen Lichtschwäche	
1,250	"	nicht ausmeßbar.	

Der zeichnerische Vergleich in Tafel II gestaltet den Beweis sehr anschaulich.

Bei dem Vergleich stimmen viele und die wesentlichsten Linien überein. Die Intensität der Röhre hatte jedoch während dieser und auch bei späteren Glühprodukt-Aufnahmen merklich nachgelassen, sodaß die in diesem Zusammenhang noch angefertigten Aufnahmen, trotz höherer Belichtungszeit, ziemlich lichtschwach ausfielen. Hierdurch erklärt sich auch das Fehlen einzelner Linien.

Diese Ergebnisse belegen die Bildung des Hillebrandit aus 2 $CaO.SiO_2$ in doppelter Weise.

Wie auf Seite 29 beschrieben, konnten aus 3 CaO SiO_2 durch Hydratation Produkte erhalten werden, die in sehr guter Übereinstimmung zueinander stehen. Es läßt sich hierdurch wohl rechtfertigen, nur eines dieser Produkte zur Identifizierung heranzuziehen (S.29 Vers.1).

Seite 54 ist in der tabellarischen Übersicht das gleichbleibende mikroskopische Bild; schwach doppelbrechende Nadeln mit dem Brechungsindex 1,614 , die mit kleinen, punktförmigen, hellen Kristallen durchsetzt sind, aufgeführt. Das Molverhältnis dieser Produkte ist gleichbleibend 3,2 CaO:1 SiO_2:1,94 H_2O gefunden worden.

Der Brechungsindex und die Doppelbrechung der Nadeln sprechen nicht dagegen, sie mit Hillebrandit in Vergleich zu setzen.

Betrachtet man daraufhin das Diagramm von Versuch 1, S. 29, in Vergleich zu Hillebrandit, wie es in der zeichnerischen Zusammenstellung in Tafel I getan ist, so tritt das Hillebrandit-Diagramm aus der Tri-Hydratatnahme linienreich und in guter Übereinstimmung entgegen.

Damit ist schon erwiesen, daß aus 3 CaO.SiO_2 bei der hydrothermalen Behandlung Hillebrandit (2 CaO.SiO_2.H_2O) und $Ca(OH)_2$ entsteht. Dies steht mit folgenden Tatsachen in Übereinstimmung.

1. In den Präparaten konnten neben den charakteristischen Nadeln auch viele punktförmige, unter gekreuzten Nicols stark aufhellende Kriställchen gefunden werden, wie sie in reinen $Ca(OH)_2$-Präparaten, die ebenfalls zu Vergleichszwecken hydrothermal hergestellt waren, festgestellt sind.

2. Das gefundene Molverhältnis
3,2 CaO:1 SiO_2:1,94 H_2O setzt sich zusammen aus 2,2 CaO.1 SiO_2.0,95 H_2O + $Ca(OH)_2$.

3. Glüht man das aus 3 CaO.SiO_2 erhaltene Hydrat auf ca 1000°, dann muß, falls das Obige zutrifft, ein Gemisch von 2 CaO.SiO2 und CaO entstehen, da bekanntlich das 3 CaO.SiO_2 erst bei Temperaturen um 1400° sich zu bilden vermag [1]. Die aus diesen Glühprodukten hergestellten Röntgenaufnahmen müssen daher sich aus den Diagrammen von 2 CaO.SiO_2 + CaO ableiten lassen.

Die zeichnerische Wiedergabe in Tafel II zeigt sehr gut, daß dies tatsächlich der Fall ist.

b) Aus 2 CaO+SiO_2-gel und 3 CaO+SiO_2-gel bei 290°.

Aus diesen Mischungsverhältnissen ergeben sich bei 290° nadelförmige Kristallneubildungen, deren Brechungsindex von 1,614 und schwache Doppelbrechung den Daten des Hillebrandit gleichen.

Der Entwässerungsverlauf ist ähnlich dem der Di-Calciumsilikathydrate; er kann jedoch wegen der Uneinheitlichkeit der Produkte als konkrete Stütze eines Vergleichs zu Hillebrandit, ebenso wie die Röntgendiagramme, die durch nichtkristalline Beimengungen nur linienarm und uneinheitlich erhalten werden, nicht herangezogen werden.

Diese Tatsachen sind also nicht durch Vergleich einzuordnen, sodaß es weiterer Bearbeitung bedarf, um hier Klarheit zu schaffen.

2. Neubildungen mit dem Brechungsindex 1,600.
(Monocalciumhydrosilikat).

Eine übereinstimmende, nadelförmige Neubildung war weiter aus den Gemischen 1 CaO + 1 SiO_2-gel und 1 CaO + 1 Quarzmehl bei 290° zu erhalten.

Der Brechungsindex 1,600 , der Gesamtwassergehalt und die auf Seite 40/41 gegebenen Röntgendiagramme erhärten die Übereinstimmung der beiden, nach mikroskopischer Beurteilung, vollkommen umgesetzten Präparate.

Die Zusammensetzung konnte ich S. 38 und S.39 mit

1 CaO:1 SiO_2:0,33 H_2O (für Gel)

1 CaO:1 SiO_2:0,29 H_2O (für Quarzmehl)

angeben, sodaß die Produkte vernünftig mit dem von Nagai [1] aus CaO+Quarzmehl im Verhältnis 1:1 bei 150°-212° erhaltenen Produkt und weiterhin mit dem von Dölter [2] beschriebenen Xonotlit vergleichbar sind.

Aus einem Gemisch von 2 CaO+1 SiO_2 als Quarzmehl und 290° Reaktionstemperatur konnte dieselbe Nadelbildung beobachtet werden.

Die Daten decken sich mit denen der oben beschriebenen Produkte.

Nagai beobachtet aus einem Gemisch 2 CaO+1 Quarzmehl bei Temperaturen von 150° bis 212° Bildung von 3 CaO.2 SiO_2-Hydrat, mit mehr oder weniger Wasser, je nach der Temperatur. Er macht aber darüber keine Aussagen.

Aus den vorliegenden Versuchen läßt sich bei 290° dagegen aussagen, daß auch in dem Gemisch 2 CaO+1 SiO_2 Quarzmehl sich Monocalciumsilikathydrat, wie aus Gemischen 1 CaO+1 SiO_2, gebildet hat.

3. Weitere Neubildungen.

Aus Gemischen 3 CaO+SiO_2-gel und 3 CaO +SiO_2 als Quarzmehl konnte ich übereinstimmend helle, balkenförmige Kristalle und getrübte Platten finden.

Die unter sich verglichenen Daten stimmen überein.

Eine Identifizierung einer dieser Kristallarten mit Hillebrandit, wie ihn Nagai [1] aus 3 CaO+1 SiO_2 als Quarzmehl bei 182° und 10 Tagen gefunden zu haben glaubt, scheidet wegen der Brechungsindices von 1,60 und 1,57 gegen 1,614 des Hillebrandit und der mit Hillebrandit nicht vergleichbaren Röntgenbilder aus.

Eine Bildung von Afwilit (3 CaO.SiO2 .3 H_2O), wie sie Nagai [1] aus 3 CaO+1 SiO_2 als Quarzmehl bei 154° und 5 Tagen beschreibt, und wovon Vigfusson [2] an natürlich vorkommendem, prismatischem Mineral den Brechungsindex 1,620 bestimmt hat, entfällt ebenfalls wegen der Unterschiedlichkeit dieser Daten.

Der Brechungsindex der Platten dagegen stimmt mit dem von Ashton [3] bestimmten Brechungsindex des $Ca(OH)_2$ (1,570) überein.

Dazu läßt das Auftreten der stärksten Linien des $Ca(OH)_2$-Diagrammes in den Aufnahmen der Produkte annehmen, daß hier ein Gemisch von $Ca(OH)_2$-Kristallen und eines niederbasischen Silikathydrates vorliegt.

Es kann also für die Platten mit dem Brechungsindex 1,57 die Identität mit $Ca(OH)_2$ wahrscheinlich sein; es ist aber nicht möglich, die balkenförmigen Kristalle zu identifizieren. Die analytischen Daten bieten hierzu keinen Anhaltspunkt, noch stimmt das Röntgendiagramm mit irgend einem früher beschrie-

benen oder mit einem in der Natur aufgefundenen Calciumhydrosilikat überein.

4. Schlußbetrachtung.

Durch die Versuche ist erwiesen:

1. Die Bildung von Hillebrandit aus 2 $CaO.SiO_2$ und 3 $CaO.SiO_2$ bei Temperaturen von 150°-290°, wobei 3 $CaO.SiO_2$ Calciumhydroxyd abspaltet.

2. Die Bildung von Xonotlit aus Gemischen 1 CaO+1 SiO_2-gel, 1 CaO+1 SiO_2 als Quarzmehl bei 290°.

Nicht einwandfrei zu definierende Calciumhydrosilikate sind entstanden:

1. Aus 3 CaO+1 SiO_2-gel und 2 CaO+1 SiO_2-gel bei 290°, doch stimmt der Brechungsindex und die Doppelbrechung mit den Daten des Hillebrandit überein.

2. Aus 3 CaO+1 SiO_2-gel und 3 CaO+1 SiO_2 als Quarzmehl bei 212°.

Es konnte damit die bis jetzt beste Darstellungsmöglichkeit einer Reihe von Calciumhydrosilikaten angegeben und auf weitere Bildungsmöglichkeiten hingewiesen werden.

Eine scharfe Begrenzung der Bildungsmöglichkeiten ist aber damit nicht gegeben worden. Dies muß weiterer Forschung vorbehalten bleiben.

In der Einleitung zu dieser Arbeit ist erwähnt, daß Alit ($3\ CaO.SiO_2$) und Belit (β - $2\ CaO.SiO_2$) in Portlandzementen hauptsächlich vertreten sind.

Es konnte festgestellt werden, daß die reinen Substanzen ($3\ CaO.SiO_2$) (β - $2\ CaO.SiO_2$ mit wenig γ - $2\ CaO.SiO_2$) unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen in Hillebrandit übergehen, und es ist die Aufgabe weiterer Untersuchungen, ob das beim Abbinden von Zement primär entstehende Gel ein amorphes $2\ CaO.SiO_2.H_2O$ ist und ob sich dieses im Laufe der Zeit in Hillebrandit umbildet [1].

L e b e n s l a u f.

Als Sohn des Reichsbahnwerkmeisters Friedrich Köhler bin ich, Georg Wilhelm K ö h l e r, am 14.Oktober 1904 zu München geboren.

Von 1910-1914 besuchte ich die Volksschule und von 1914-1920 die Realschule in Aschaffenburg a.M. .

Nach Übertritt in die Oberrealschule Hanau a.M. erhielt ich dort im Februar 1923 das Reifezeugnis.

Darnach trat ich als Arbeiter in die A.G. für Zellstoff- und Papierfabrikation in Aschaffenburg ein und habe mir dort, auch noch nach Beginn meines chemischen Studiums an der Technischen Hochschule in Darmstadt im SS. 1924, insgesamt 2 Jahre lang meinen Lebensunterhalt verdient.

Ich war weiterhin 4 Wochen als technischer Nothelfer in der Ölschiefergrube Messel;

6 Wochen als Zimmermannsgehilfe der Fa. Stöhr, München, beim Bau der Rhein-Main-Donau-Staustufe Obernau/Main;

4 Wochen in der früheren Gesenkschmiede Heinrich Kahl in Aschaffenburg und weiter als Hafenarbeiter der Bavaria-Schiffahrtsgesellschaft tätig.

Mein Studium war zudem durch eine einjährige Tätigkeit als Chemiker an der Materialprüfstelle der Wasserbaudirektion Potsdam und eine dreivierteljährige Tätigkeit in gleicher Eigenschaft an der Materialprüfstelle der Rhein-Main-Donau-AG. unterbrochen.

Nach Ausscheiden aus der letzten Stellung beendete ich am 25.II.1932 am chemischen Institut der Universität Würzburg die vorgeschriebene Verbandsprüfung.

Von März 1932 bis Januar 1934 war ich mit der Durchführung meiner Dissertation beschäftigt.

S c h r i f t t u m.

S. 1. 1) Rankin. Z.f.anorg.u.allg.Ch. 92 (1915) 213.
Greig I.W. Am.Journal Science 13 (1922) 1 u.133.
Guttmann-Gille, Tonindustriezeitg. 22 (1928).
Guttmann-Gille, Zementsonderdruck 30 (1929).
Guttmann-Gille, " 16, 18 (1929).
Andersen-Lee, Journal of the Washington Ac.Sci. 15. 7. 1933.
Sundius, Z.f.anorg.u.allg.Ch. 213 (1933) 344 ff.
2) vergl.Michaelis, Zementprotokolle (1899) 154; (1906) 148; (1909) 200.
Kühl, Zementprotokolle (1922) 98.

S. 2. 1) Kühl u.Berchem, Zementsonderdruck (1932): "Reaktion zw.Tonerde-Zement u.Wasser".
2) Jordis u.Kanter, Zeitschr.f.anorg. u.allg.Chem., referiert C.(1902) 2 881; (1903) 1, 1292 u.1400; (1903) 2, 12 u.159 u.182; (1905) 1 209, 497 u.657.
3) Diese Arbeit S.11
4) Klasse u.Kühl, Zementsonderdruck 1/2. (1928), Versuche zur Darstellung von Calciumhydrosilikaten.

S.60. 1) Nagai, Z.f.anorg.allg.Ch. 207 (1932) 336.
2) Dölter, Handbuch der Mineralchemie, 2.Band.

S.61. 1) Nagai, Z.f.anorg.allg.Ch. 207 (1932) 337.
2) Vigfusson, vergl.Gutmann-Gille, Tonindustriezeitung,1928.22.S.420.
3) Ashton u.Wilson, Am.J.Sci.Vol. 13.März 1927.

S.63. 1) Vergl.Klasse. Sonderdruck aus Zement 1928.1/2.S.4 "Versuche zur Herstellung von Calciumhydrosilikaten".